


COMPOSITION FOR PLASTIC LENS, LENS AND THEIR PRODUCTION

Patent Number: JP7252341
Publication date: 1995-10-03
Inventor(s): OKAZAKI MITSUKI; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP7252341
Application Number: JP19940045541 19940316
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/75; C08G18/38; G02B1/04; G02C7/02
EC Classification:
Equivalents: JP3205164B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a lens having good optical properties, a low specific gravity and excellent impact resistance.

CONSTITUTION: A composition used for a urethane resin type plastic lens and comprising an isocyanate compound represented by the formula (wherein R and R' are each hydrogen or methyl), 1,2-bis(2-mercaptoethylthio)-3- mercaptopropane and at least one third compound selected from the group consisting of hexamethylene diisocyanate, trimethylhexamethylene diisocyanate, dyclohexyl isocyanate, alpha,alpha,alpha',alpha'-tetramethylxylylene diisocyanate, bis(2 mercaptoethyl) sulfide and 3,6-dithiaoctane-1,8-dimercaptan, a lens obtained by polymerizing this composition, and a process for producing a lens from this resin are provided.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-252341

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 G 18/75 | N F G | | | |
| 18/38 | N D Q | | | |
| G 0 2 B 1/04 | | | | |
| G 0 2 C 7/02 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-45541

(22) 出願日 平成6年(1994)3月16日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 岡崎 光樹

福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 金村 芳信

福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内

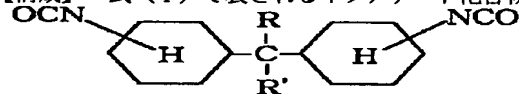
(72) 発明者 永田 輝幸

福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 プラスチックレンズ用組成物およびレンズ、並びにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 式(1)で表されるイソアナート化合物と



(1)

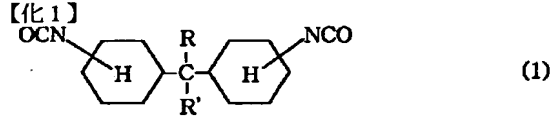
(式中、R及びR'は、水素又はメチル基を示す。)

1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパンと、ヘキサメチレンジイソアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソアナート、シクロヘキシルイソアナート、 α , α , α' , α' -テトラメチルシリレンジイソアナート、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド及び3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジメルカプタンからなる化合物群から選ばれた1種又は2種以上の化合物を第三成分としてなるウレタン樹脂系プラスチックレンズ用組成物、及びそれを重合して得られるレンズ、並びにレンズの製造方法。

【効果】 良好な光学物性をもち、比重が小さく、耐衝撃性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)(化1)で表されるイソシアナート化合物と



(式中、R及びR'は、水素又はメチル基を示す。)

1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパンと、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキシルイソシアナート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド及び3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジメルカプタンからなる化合物群から選ばれた1種又は2種以上の化合物を第三成分としてなるウレタン樹脂系プラスチックレンズ用組成物。

【請求項2】NCO基/SH基のモル比が、0.5~3.0である請求項1に記載のウレタン樹脂系プラスチックレンズ用組成物。

【請求項3】請求項1または2に記載のウレタン樹脂系レンズ用組成物を重合して得られるウレタン樹脂系プラスチックレンズ。

【請求項4】請求項1または2に記載のウレタン樹脂系レンズ用組成物を、注型重合させることを特徴とするウレタン樹脂系プラスチックレンズの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、眼鏡用レンズ等の各種光学用レンズなどに用いられる良好な光学物性をもち、比重が小さく、耐衝撃性と染色性に優れたプラスチックレンズ、及び該レンズを製造するためのレンズ用組成物、さらにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。現在、これらの目的に広く用いられる樹脂としては、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以下、D. A. C と称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であること等、種々の特徴を有している。

【0003】しかしながら、この樹脂は、屈折率が無機レンズ($n_d = 1.52$)に比べ、 $n_d = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。

このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれていた。

【0004】D. A. C 樹脂よりも屈折率が高いレンズとして、ウレタン系プラスチックレンズが知られている。本発明者らは、このウレタン系プラスチックレンズとして、例えば、特開昭63-46213号公報において、キシリレンジイソシアナート化合物とポリチオール化合物との重合物からなるウレタン系プラスチックレンズを提案した。

【0005】しかしながら、このウレタン系プラスチックレンズはガラスに比べると、確かに比重が小さくなっているものの、1.3以上の比重を有しており、まだ十分に比重が小さいとは言えない。

【0006】一方、本出願人は、特開平2-270859号公報中に、1, 2-ビス(2-メルカプトメチルチオ)-3-メルカプトプロパン(以下、GSTと略す)とイソホロンジイソシアナート(以下、IPDiと略す)の組み合わせからなるウレタン樹脂系プラスチックレンズを開示している。この樹脂の比重は1.23で十分に軽く、なおかつ高屈折率低分散で透明性に優れているため、プラスチックレンズ用樹脂として極めて有用な樹脂である。

【0007】ところが、このGSTとIPDiからなる樹脂及びプラスチックレンズは、耐衝撃性がガラスや一般のプラスチックレンズよりは優れているものの、他のウレタン系プラスチックレンズよりはやや劣る傾向にあるため、ハードコートや反射防止コートを施した場合には、耐衝撃性の点で不十分になっていた。更に、染色性もやや劣り、一般的な染色条件(分散染料-水混合液、90~95℃)では、染まりにくいという問題点があった。

【0008】その為、高屈折率低分散で、比重が小さく、上記のようなコートをかけてレンズにした場合でも、十分な耐衝撃性を有し、なおかつ、一般的な染色条件でも容易に染色できるプラスチックレンズの開発が強く求められていた。

【0009】

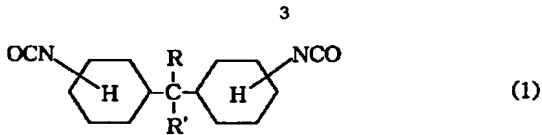
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、GSTとIPDiからなる樹脂と同等に優れた光学物性と小さい比重を有し、なおかつ耐衝撃性と染色性に優れたプラスチックレンズを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、驚くべきことに、式(1)(化2)で表されるイソシアナート化合物と、

【0011】

【化2】

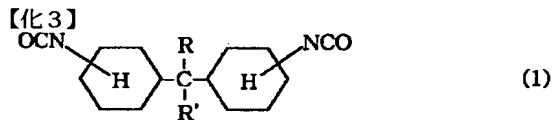


【0012】(式中、R及びR'は、水素又はメチル基を示す。)

GSTからなるウレタン系樹脂が、IPDi-GST樹脂と同等に優れた光学物性と小さい比重を有しながら、その樹脂よりも、はるかに優れた耐衝撃性を有する事を見出し、更にこの樹脂に特定の第3成分を加える事により、それらの優れた物性を損なうことなく、染色性を改良出来る事を見出し、本発明に到達した。

【0013】即ち、本発明は、式(1)(化3)で表されるイソアナート化合物と

【0014】



【0015】(式中、R及びR'は、水素又はメチル基を示す。)

1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパンと、第3成分を必須成分として、該第3成分が、ヘキサメチレンジイソアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソアナート、シクロヘキシルイソアナート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソアナート、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド及び3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジメルカプタンである化合物群から選ばれた1種又は2種以上の化合物からなるウレタン樹脂系プラスチックレンズ用組成物、及びそれらを重合して得られるウレタン樹脂系プラスチックレンズ、並びにそのレンズの製造方法に関するものである。

【0016】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のレンズ用組成物は、少なくとも式(1)で表されるイソアナート化合物とGSTと上記第3成分の1種又は2種以上を含むものである。

【0017】式(1)で表されるイソアナート化合物としては、2つのイソアナート基の置換位置によりいくつかの異性体が存在するが、入手の容易さの点から、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソアナート(以下、HMDiと略す)、4, 4'-イソプロピリデンビス(シクロヘキシルイソアナート)(以下、IPCiと略す)などが好ましく用いられる。

【0018】GSTは、特開平2-270859号公報に記載の方法、即ち、エビハロヒドリンと2-メルカプトエタノールを反応させ、ついでチオ尿素を反応させる方法により、容易に製造される。

【0019】本発明において、式(1)で表されるイソ

アナート化合物とGSTの混合物に配合する第3成分は、ヘキサメチレンジイソアナート(HDi)、トリメチルヘキサメチレンジイソアナート(TMDi)、シクロヘキシルイソアナート(CHi)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソアナート(TMxDi)であるイソアナート化合物、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド(MES)及び3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジメルカプタン(DTM)であるポリチオール化合物から選ばれた、1種又は2種以上である。これらの第3成分の化合物は市販品として容易に入手できる。

【0020】式(1)のイソアナート化合物とGSTと第3成分の1種又は2種以上からなる組成物の組成比は、使用する化合物の種類、組み合わせ、必要とされる物性値、或いは作業性等により適宜決められるが、一般的には、式(1)のイソアナート化合物とGSTの組成比は、重量比で、式(1)のイソアナート化合物/GST=40~90/60~10で、その合計使用量に対して第3成分は100重量%以下、好ましくは90重量%~3重量%、特に好ましくは80重量%~5重量%の範囲である。100重量%を越えると、樹脂の耐熱性が損なわれる事があり、好ましくない結果を与える事がある。

【0021】本発明のレンズ用組成物において、式(1)のイソアナート化合物とGSTと第3成分の官能基比による使用割合は、NCO/SHの官能基モル比が、通常、0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。0.5未満及び3.0を越えると、上記同様に樹脂の耐熱性が損なわれる事があり、好ましくない結果を与える事がある。

【0022】本発明のプラスチックレンズはウレタン系樹脂を素材とするものであるが、目的によっては、それ以外にアロハナート結合、ウレア結合、チオウレア結合、ビュレット結合を含有しても勿論差し支えない。

【0023】例えば、ウレタン結合に更にイソアナート基を反応させたりする事は、好ましい結果を与える事が多い。この場合には、反応温度を少なくとも100℃以上に高くして、イソアナート成分を多く使用する。或いは又、アミン等を一部併用して、ウレア結合、ビュレット結合を利用する事も出来る。このようにイソアナート成分と反応するGST及び第3成分中のポリチオール化合物以外の活性水素化合物を使用する場合には、特に着色の点に注意する必要がある。

【0024】その他に、樹脂の改質を目的として、オレフィン化合物及びエポキシ化合物等を配合しても一向に差し支えない。

【0025】オレフィン化合物としては、例えば、メタクリル酸メチル、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルシクロヘキセン、5-ビニルシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、ジエチレングリコールビス(アリルカー

ボネート)、ジシクロペンタジエン、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、アリルメタクリレート、グリセロールジアリルエーテル、ビスフェノールAビス(メタクリロキシエチル)、グリセリンジメタクリレート、ブタジエン、イソプレン、3-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソアナート等が挙げられる。

【0026】エポキシ化合物としては、例えば、ビニルシクロヘキサジエノキサイド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スビロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサノ-メタジエノキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1, 2-エポキシ-p-ビニルシクロヘキセン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、トリグリシジルイソシアヌレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、N, N, N', N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラグリシジルキシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジルジシクロヘキシルメタン、N, N, N', N'-テトラグリシジルイソホロンジアミン、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルシクロヘキシルアミン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート等が挙げられる。

【0027】更にこれら改質剤は、塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体、プレポリマー型変性などもまた使用できる。

【0028】また、目的に応じて公知の成形法におけると同様に、内部離型剤、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

【0029】本発明のレンズは、式(1)で表されるイソアナート化合物とGSTと前記第3成分を必須成分とした組成物を加熱硬化させて製造される。この際、重合速度を、所望の反応速度に調節するために、公知のウレタン反応触媒、ラジカル重合触媒、エポキシ硬化触媒、エポキシ硬化剤等を適宜添加することもできる。

【0030】本発明のウレタン樹脂系プラスチックレンズは、通常、注型重合により得られる。具体的には、式(1)で表されるイソアナート化合物とGSTと前記第3成分の1種又は2種を含む組成物を混合し、この混合液を、必要に応じ、適当な方法で脱泡を行なったのち、モールド中に注入して、通常、0~50℃の低温から100~180℃程度の高温へ徐々に昇温しながら重

合させる。

【0031】このようにして得られる本発明のウレタン樹脂系プラスチックレンズは、高屈折率で低分散であり、特に軽量で耐衝撃性と染色性に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子として好適である。

【0032】また、本発明のウレタン樹脂系プラスチックレンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。尚、得られたプラスチックレンズの性能試験のうち、屈折率、アッベ数、耐衝撃性、染色性、外観は以下の試験法により評価した。

・屈折率、アッベ数：プルフリッヒ屈折計を用い20℃で測定した。

・耐衝撃性：高さ127cm(50インチ)の位置から、中心厚1.5mmのレンズの中心部に16g、32g、64g、112g、225gの5種類の重量の違う鉄球を落下させ、レンズが割れるか試験した。評価は、10枚のレンズについて試験を行った結果、平均何gまでレンズが割れなかったかで比較した。

・染色性：三井東圧染料株製 分散染料(MLP Blue-2)の0.5重量%水分散液を用い、90℃で10分間染色を行った。結果、染色されたものを○、されなかったものを×とした。

・外 観：目視により観察した。

【0034】実施例1

HMDi100、0部(0.381モル)、GST92.0部(0.353モル)、第3成分としてHDi25.0部(0.149モル)の混合液に、ジブチルチンジクロライド0.20重量%(混合物全体に対して)を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、30℃から140℃まで徐々に昇温しながら、24時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、レンズをモールドより取り出した。こうして得られたレンズの物性を表1に示す。

【0035】実施例2~15、比較例1~3
組成物の比率を変えて実施例1と同様に試験を行った。結果を表1、表2に示す。

【0036】

【表1】

表1

| 実施例 | | nd | νd | 比重 | 耐衝撃性 (g) | 染色性 | 外観 |
|-----|---------------------------------------|------|---------|------|----------|-----|------|
| 1 | HMDi 100.0部 GST 92.0部 HDi 25.0部 | 1.60 | 39 | 1.24 | 225 | ○ | 無色透明 |
| 2 | HMDi 100.0部 GST 82.8部 CHi 23.8部 | 1.60 | 42 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |

【0037】

【表2】

表1 (続き)

| | | | | | | | |
|---|---|------|----|------|-----|---|------|
| 3 | HMDi 100.0部 GST 78.6部 TMDi 15.0部 | 1.60 | 42 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |
| 4 | HMDi 100.0部 GST 90.8部 TMDi 30.0部 | 1.60 | 42 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |
| 5 | HMDi 100.0部 GST 132.3部 TMDi 80.0部 | 1.60 | 42 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |
| 6 | HMDi 50.0部 GST 108.3部 TMXDi105.8部 | 1.61 | 35 | 1.24 | 225 | ○ | 無色透明 |
| 7 | HMDi 219.0部 GST 100.0部 MES 40.0部 | 1.60 | 42 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |
| 8 | HMDi 187.8部 GST 100.0部 DTM 30.0部 | 1.60 | 42 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |

【0038】

【表3】

表1 (続き)

| | | | | | | | |
|----|-------------|------|----|------|-----|---|------|
| 9 | IPCi 100.0部 | | | | | | |
| | GST 73.7部 | 1.59 | 43 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |
| | CHi 20.0部 | | | | | | |
| 10 | IPCi 100.0部 | | | | | | |
| | GST 90.8部 | 1.60 | 40 | 1.24 | 225 | ○ | 無色透明 |
| | HDi 30.0部 | | | | | | |
| 11 | IPCi 100.0部 | | | | | | |
| | GST 92.8部 | 1.59 | 43 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |
| | TMDi 40.0部 | | | | | | |
| 12 | IPCi 50.0部 | | | | | | |
| | GST 125.1部 | 1.60 | 35 | 1.24 | 225 | ○ | 無色透明 |
| | TMXDi133.9部 | | | | | | |
| 13 | IPCi 242.5部 | | | | | | |
| | GST 100.0部 | 1.59 | 43 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |
| | MES 40.0部 | | | | | | |
| 14 | IPCi 234.9部 | | | | | | |
| | GST 100.0部 | 1.59 | 43 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |
| | DTM 50.0部 | | | | | | |

【0039】

【表4】

表1 (続き)

| | | | | | | | |
|----|------------|------|----|------|-----|---|------|
| 15 | HMDi 50.0部 | | | | | | |
| | IPCi 50.0部 | | | | | | |
| | HDi 10.0部 | | | | | | |
| | TMDi 10.0部 | 1.60 | 41 | 1.22 | 225 | ○ | 無色透明 |
| | GST 62.2部 | | | | | | |
| | MES 10.0部 | | | | | | |
| | DTM 10.0部 | | | | | | |

40

【0040】

【表5】

表 2

| 比較例 | | nd | νd | 比重 | 耐衝撃性 (g) | 染色性 | 外観 |
|-----|-----------------------------|------|---------|------|----------|-----|------|
| 1 | IPDi 128.0 部 GST 100.0 部 | 1.60 | 41 | 1.23 | 16 | × | 無色透明 |
| 2 | HMDi 151.1 部 GST 100.0 部 | 1.60 | 42 | 1.22 | 225 | × | 無色透明 |
| 3 | IPCi 167.2 部 GST 100.0 部 | 1.59 | 43 | 1.22 | 225 | × | 無色透明 |

【0041】

【発明の効果】本発明のウレタン樹脂からなるレンズは、実施例及び比較例からも明らかなように、良好な光

学物性をもち、比重が小さく、耐衝撃性と染色性に優れている。